

# Bezpieczeństwo użytkowania tworzyw sztucznych w aspekcie ich palności

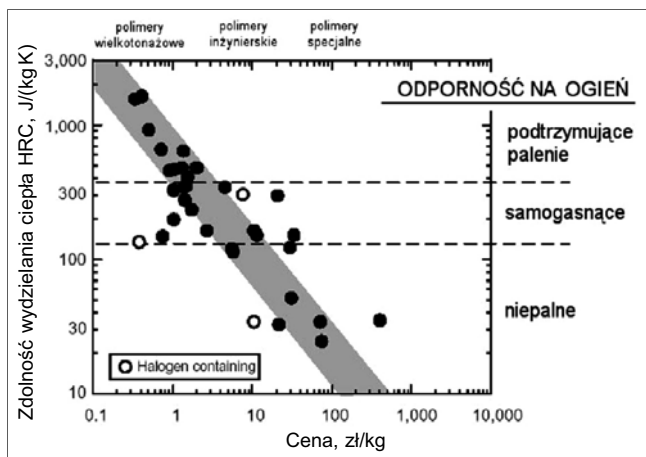
JACEK IWKO\*

Przedstawiono główne aspekty zagrożeń pożarowych wynikających ze stosowania tworzyw sztucznych. Omówiono mechanizmy palności materiałów polimerowych, co ma duże znaczenie dla wyjaśnienia oraz przewidywania zachowania się tych materiałów w trakcie pożaru. Skomentowano najważniejsze cechy pożarowe tworzyw polimerowych, wskazując na ich rodzaj i stopień zagrożenia dla zdrowia i życia ludzkiego. Dokonano klasyfikacji typowych polimerów technicznych i konstrukcyjnych pod kątem wielkości omówionych cech pożarowych.

Tworzywa polimerowe stosowane są obecnie niemal w każdej dziedzinie życia codziennego, głównie dzięki takim ich zaletom, jak: mała masa właściwa, duża odporność na działanie czynników chemicznych, łatwość przetworstwa i barwienia, mała kancerogenność oraz estetyczny wygląd. Wymienione właściwości sprawiają, że materiały te są szeroko stosowane głównie w takich gałęziach przemysłu, jak: budowa maszyn i urządzeń, budownictwo, transport, elektronika i elektrotechnika, medycyna, meblarstwo, gospodarstwo domowe.

Podstawowe wady tworzyw polimerowych to – oprócz średnich właściwości mechanicznych – mała odporność cieplna oraz niewielka (w porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi) temperatura rozkładu. Wady te powodują, że tworzywa sztuczne stwarzają duże zagrożenie pożarowe.

Typowe polimery, których cena wynosi do ok. 10 zł/kg, pokrywają ok. 95% zapotrzebowania na tworzywa sztuczne. Są one łatwopalne i zapalają się już po krótkim czasie nawet od małego płomienia. Pozostałe, a więc niektóre tworzywa inżynierskie i specjalne zbudowane są na bazie polimerów ze szkieletem aromatycznym lub chlorowcopolimerów, które są samogasnące lub niepalne ze względu na ich wysoką stabilność termiczną i małą zdolność wydzielania ciepła (rys. 1).



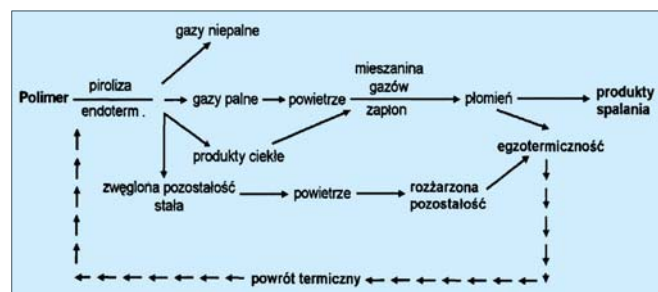
Rys. 1. Zależność ceny od palności tworzyw sztucznych [5]

Każdego roku w pożarach w Europie ginie ok. 5000 osób, a w USA ponad 4000. Na przykładzie gospodarki Stanów Zjednoczonych można stwierdzić, że bezpośrednie straty pożarowe stanowią ok. 0,2% PKB tego kraju, a całkowity koszt pożarów, wliczając straty materialne, wypłacone ubezpieczenia i inne to ok. 1% PKB [1]. Zarówno te liczby, jak i wiele źródeł literaturowych, w których opisano pożary dużych obiektów użyteczności publicznej o konstrukcji z tworzyw sztucznych [2÷4] pokazują, jak ważna jest poprawa bezpieczeństwa pożarowego. Problem zmniejszenia palności materiałów polimerowych jest cały czas aktualny. Są prowadzone badania nad modyfikacją tworzyw sztucznych oraz poprawą bezpieczeństwa użytkowania wykonanych z nich wyrobów.

## Palność tworzyw sztucznych

Nieomal wszystkie polimery naturalne i syntetyczne, a także powstałe z nich tworzywa sztuczne palą się po wprowadzeniu ich do źródła ognia.

Z chemicznego punktu widzenia, spalanie polimeru jest egzotermiczną reakcją katalityczną utleniania związków organicznych, którą podtrzymuje obecność wolnych rodników oraz duża energia cieplna. Można ją przedstawić schematycznie jako szereg złożonych procesów fizykochemicznych (rys. 2). Do zainicjowania i podtrzymania



Rys. 2. Schemat najważniejszych procesów zachodzących podczas palenia polimeru [6]

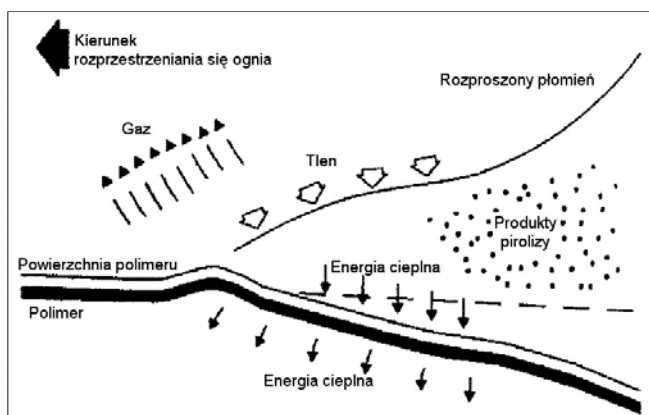
palenia niezbędna jest energia dostarczana w postaci ciepła. Palenie może się zacząć od zewnętrznego źródła ciepła (takiego jak płomień czy iskra) spontanicznie (jeśli temperatura materiału jest wystarczająco wysoka).

Zdolność do zapalenia się tworzywa zależy od wielu czynników, m.in. od: stężenia tlenu, temperatury oraz fizycznych i chemicznych właściwości materiału. Tworzywa termoplastyczne, mające budowę nieusieciowaną, podczas kontaktu ze źródłem ciepła zaczynają początkowo mięknać, a następnie płynąć. Natomiast duroplasty – z racji swej budowy usieciowanej – nie topią się, co ma odzwierciedlenie w ich większej termoodporności w porównaniu z termoplastami. W obu przypadkach dodatkowa porcja energii prowadzi do pirolizy tych materiałów. Jej produktami są m.in. lotne, małowcząsteczkowe związki

\* Jacek Iwko pracuje w Laboratorium Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej

organiczne, które w konsekwencji stają się paliwem podtrzymującym proces palenia.

W aspekcie palności tworzyw sztucznych płomień można zdefiniować jako gazowy obszar procesu spalania, w którym przebiegają egzotermiczne reakcje pomiędzy gorącymi produktami pirolizy polimeru i gazowym utleniaczem. Charakterystyczną jego cechą jest zdolność do swobodnego przemieszczania się w ośrodku aż do wypełnienia całej dostępnej przestrzeni [7]. Przykładowy sposób rozprzestrzeniania się płomienia na powierzchni polimeru został przedstawiony na rys. 3 [6]. Widać tu, że rozprzestrzenianie strefy płomienia odbywa się ponad powierzchnią polimeru. Temperatura powierzchni materiału (ok. 500° C) jest niższa od temperatury rozproszonego ognia, a reakcja z tlenem zachodzi jedynie na krawędzi płomienia (ok. 1200° C).



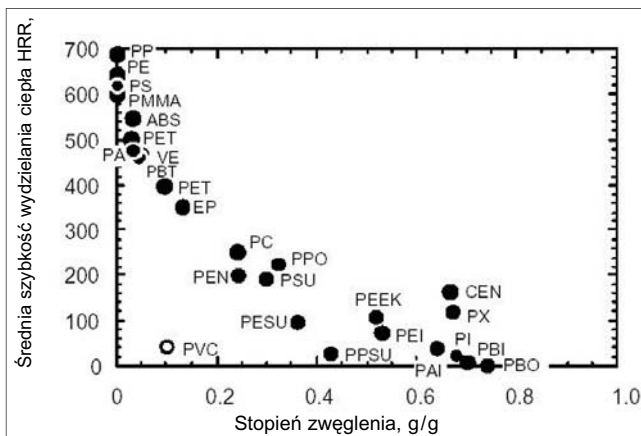
Rys. 3. Schemat sposobu rozprzestrzeniania się płomienia nad powierzchnią polimeru [6]

Dodatek odpowiednich związków typu antypireny może radykalnie zmienić przebieg palenia materiałów polimerowych. Jeśli taka zmiana spowoduje ograniczenie ilości powstających podczas pirolizy gazów, wydzielenie gazów niepalnych lub zwiększenie pojemności cieplnej układu, to palność tworzyw sztucznych zmniejsza się i otrzymuje się pewien poziom odporności na płomień [8].

### Cechy pożarowe materiałów polimerowych

Nowoczesnym materiałom na bazie polimerów stawia się wiele wymagań, określając nie tylko ich właściwości użytkowe, ale również precyzując ich właściwości palne i cechy pożarowe. Cecha pożarowa jest to, najkrócej mówiąc, wielkość empiryczna o wartości liczbowej, będącej funkcją parametrów układu, w którym się ją wyznacza. Do cech pożarowych zalicza się m.in. szybkość generacji ciepła (HRR – *Heat Release Rate*), dymotwórczość (SEA – *Smoke Extinction Area*), toksyczność gazowych produktów spalania, stopień zwęglenia materiału po spalaniu (CY – *Char Yield*) oraz zapalność materiału [9].

Badania wykonane w ostatniej dekadzie wykazały, że najważniejszą cechą pożaru jest szybkość wydzielenia się ciepła, ponieważ właśnie ten parametr ma decydujący wpływ na szybkość rozprzestrzeniania się pożaru oraz czas przeżycia ludzi. Wykazano bowiem, że zarówno dwukrotne zwiększenie stopnia zapalności materiałów, jak również ich potencjału toksycznego nie wpływa w sposób zasadniczy na czas przeżycia ofiar pożaru,



Rys. 4. Zależność HRR od stopnia zwęglenia polimerów po spaleniu [5]

podczas gdy dwukrotne zwiększenie szybkości wydzielenia ciepła skraca ten czas ponad 3-krotnie [1, 2]. Wielkość ta decyduje o wysokości temperatury pożaru i w konsekwencji wpływa na szybkość jego rozwoju. Szybkość wydzielenia ciepła przez materiały polimerowe bezpośrednio wiąże się z szybkością ubytku ich masy podczas ogrzewania i jest funkcją ilości ciepła dostarczonego z płomienia do niepalącej się jeszcze powierzchni materiału [9].

Szybkość wydzielenia ciepła jest również zależna od innej wielkości pożarowej, jaką jest stopień zwęglenia polimeru po procesie spalania (CY). Zależność HRR w funkcji ilości powstałego koksu dla różnych polimerów zobrazowano na rys. 4. Zaobserwować można, że dla polimerów tworzących w wyniku spalania warstwę zwęgliny (takich jak PET, PA, PC czy PI) wielkość HRR jest wyraźnie mniejsza niż dla tworzyw, które spalają się bez zwęglania, (takich jak PP, PE czy PS). Przyczyną tego jest ochronna rola spienionej warstwy koksu, która w normalnych warunkach atmosferycznych jest niepalna i uniemożliwia swobodną wymianę ciepła i transport tlenu do głębszych warstw płonącego materiału.

Każdy pożar, bez względu na to gdzie powstał, charakteryzuje się wydzieleniem dymu, który utrudnia prowadzenie akcji ratowniczej oraz ogranicza widoczność, a tym samym zwiększa liczbę ofiar. Osoby mające bezpośredni kontakt z pożarem wpadają w panikę i tracą orientację przez co są bardziej narażone. Według badań statystycznych [10, 11] aż 80% ofiar śmiertelnych pożarów nie ma kontaktu z płomieniami, co potwierdza tezę o wysokim stopniu zagrożenia dymem. Zagrożenie to zwiększa się wraz z coraz szerszym stosowaniem materiałów polimerowych w budownictwie oraz transporcie. Stanowią one bowiem ok. 10 ÷ 15% ogólnej masy materiałów palnych w budownictwie mieszkaniowym i liczba ta cały czas rośnie.

Obecność tworzyw sztucznych zwiększa zagrożenie pożarowe nie tylko ze względu na ich łatwopalność oraz wydzielenie się dymu, ale przede wszystkim na toksyczność tego dymu. Masowe zatrucie gazowymi produktami termicznego rozkładu tworzyw sztucznych odnotowane zostało po raz pierwszy po pożarze szpitala w Cleveland (USA) w 1929 r., gdzie śmierć poniosło 125 osób. Jak stwierdzono później, przyczyną zgonów był tlenek węgla i tlenki azotu powstałe w wyniku spalania filmów rentgenowskich z nitrocelulozy [12]. Zagrożenie życia ludzkiego w czasie pożaru zależy od rodzaju substancji toksycznych (a więc od rodzaju tworzywa, które ulega spa-

laniu), ich stężenia oraz warunków pożaru (rozmiarów przestrzennych, obciążenia ogniowego, stanu rozdrobnienia materiałów palnych, wentylacji itp.). Substancje szkodliwe powstałe w wyniku spalania tworzyw sztucznych przedostają się do organizmu ludzkiego trzema możliwymi drogami, a więc przez oddychanie, wskutek absorpcji przez skórę oraz przez przewód pokarmowy. Zagrożenie tymi związkami jest funkcją ich stężenia, szybkości jego narastania oraz czasu przebywania w skażonej atmosferze. Zależy ono również od stanu aktywności fizycznej (np. szybki oddech przy zmęczeniu lub dużym wysiłku fizycznym) [13]. Prowadzone badania [2, 5, 6, 11, 13, 14] stwierdzają jednoznacznie, że najbardziej niebezpiecznym i najczęściej spotykanym gazem wchodzącym w skład produktów spalania tworzyw sztucznych jest tlenek węgla (CO). Jest to związek bardzo toksyczny, stwarzający zagrożenie w każdym stężeniu – w niższych (ok. 0,01%) wywołuje utratę koordynacji ruchu, w wyższych – nagłą śmierć przez uduszenie z powodu wiązania hemoglobiny w trwały związek – karboksyhemoglobinę, np. 0,2% CO w powietrzu działa zabójczo w krótkim czasie (2-3 min). Ponadto w produktach spalania tworzyw, w zależności od ich rodzaju mogą się znajdować takie związki jak ditlenek węgla (CO<sub>2</sub>), chlorowódor (HCl), cyjanowódor (HCN), fosgen (COCl<sub>2</sub>), tlenki siarki (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>), fosforowódor (PH<sub>3</sub>), fenol, formaldehyd i inne.

Należy jednak bardzo wyraźnie podkreślić, że toksyczność lotnych produktów spalania tworzyw polimerowych nie jest wcale większa niż podczas spalania np. węgla kamiennego czy drewna [2, 15]. Ciekawie prezentują się wyniki badania toksyczności wielu tworzyw termoplastycznych oraz PVC, które porównywano z produktami spalania niepalnionego drewna oraz niepalnionej pianki poliuretanowej [2]. Wskazują one jednoznacznie, że nie ma zasadniczej różnicy pomiędzy toksycznością dymu z płonących termoplastów, PVC, drewna i PUR. Wszystkie te materiały pod względem toksyczności lotnych produktów spalania plasowały się w pobliżu typowych materiałów opałowych.

Na rys. 5 zaprezentowano wartości ważniejszych cech pożarowych kilku typowych polimerów termoplastycznych [5], z uszeregowaniem materiałów pod względem wzrastającej wartości HRR. Polimer jest z pożarowego punktu widzenia tym bezpieczniejszy w użytkowaniu, im niższa

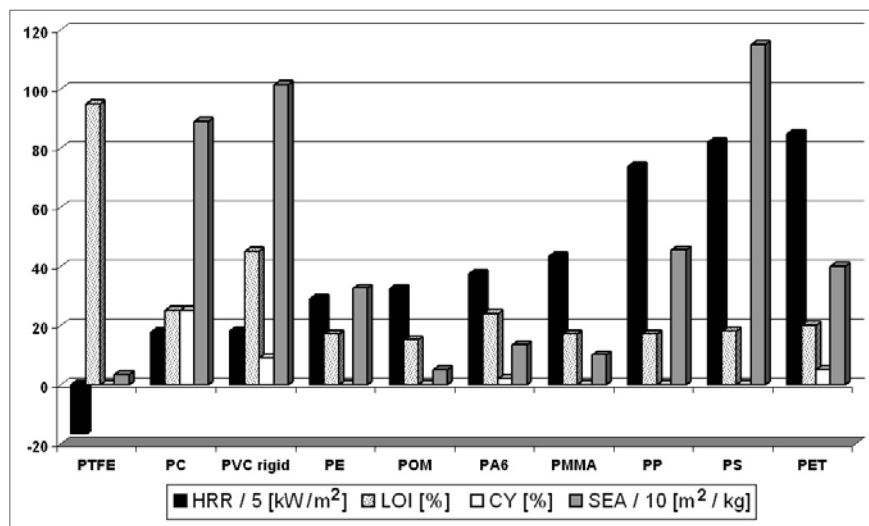
jest wartość HRR i SEA oraz wyższy współczynnik LOI (indeks tlenowy) i CY. Tworzywa PTFE, PC i PVC mają najlepsze cechy ognioodporne, choć PC oraz PVC wykazują znaczne właściwości dymotwórcze. Polimery PP, PS i PET mają zdecydowanie najgorsze właściwości ognioodporne. Testy UL 94V potwierdzają te spostrzeżenia – PTFE oraz PVC (twardy) należą do klasy V0 tworzyw niepalnych, PC jest w klasie V2, natomiast wszystkie pozostałe materiały zaliczane są do klasy palności HB, czyli materiałów najbardziej palnych.



Statystyki pożarowe pokazują, że tylko w obiektach mieszkalnych w naszym kraju odnotowuje się rocznie ponad 23 tys. pożarów [13]. Wykazano, że zdecydowanie najwięcej ofiar pochłaniają pożary właśnie w budynkach mieszkalnych, w których w Polsce rocznie ginie ok. 500 osób, a 70% z nich to ofiary zetknięcia się z dymem i toksycznymi produktami spalania tworzyw sztucznych. Aby stale zmniejszać straty osobowe i materialne prowadzi się obecnie prace nad różnego typu nowymi rodzajami antypirenów, opartych m.in. na związkach cyny, synergicznych połączeniach azotu i fosforu oraz nanomodifikatorach. Również jednolita klasyfikacja materiałów budowlanych pod względem ich właściwości palnych ułatwi świadomy wybór tych materiałów, które zapewnią bezpieczeństwo zarówno w czasie budowy, jak i w sytuacji powstania pożaru. Należałoby również zwrócić większą uwagę na wyposażanie mieszkań we wciąż mało popularne w naszym kraju automatyczne czujniki dymu, które już we wczesnej fazie pożaru alarmują lokatorów o powstałym zagrożeniu. Umożliwia to często likwidację pożaru w zarodku, co znacznie ogranicza straty materialne, a co najważniejsze, ratuje zdrowie i życie ludzkie.

#### LITERATURA

1. G. BEYER: *Plast. Addit. & Comp.*, 2002, **10**, 22.
2. M. OBŁÓJ-MUZAJ: *Polimery*, 2000, **45**, 720.
3. K. MOODIE: *Fire Safety Journal*, 1992, **18**, 13.
4. S. SIMCOX, N.S. WILKES, I.P. JONES: *Fire Safety Journal*, 1992, **18**, 49.
5. Polymer Flammability, Final Report, US Department of Transportation, Washington 2005.
6. A.R. HORROCKS, D. PRICE: *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge 2001.
7. S. BORYNIEC, W. PRZYGOCKI: *Polimery*, 1999, **44**, 87.
8. J. MURPHY: *Additives for Plastics*. Elsevier Sci. Ltd, 2001.
9. M. PROFIT-SZCZEPAŃSKA, M. PÓŁKA: *Polimery*, 2003, **48**, 545.
10. Materiały statystyczne firmy SRI Consulting: 2001 [www.sriconsulting.com](http://www.sriconsulting.com)
11. Market Study: Flame Retardants, Ceresana Research, Konstanz 2006.
12. J. GARBARSKI, M. FABIJANSKI: *Polimery*, 2004, **49**, 283.
13. T. SAWICKI: *Bezpieczeństwo Pracy*, 2003, **7/8**, 43.
14. A.F. GRAND, CH.A. WILKIE: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marc Dekker Inc., New York 2000.
15. P. MASTALERZ: *Ekologiczne kłamstwa ekowojowników*, Wydawnictwo Chemiczne Wrocław 2000.



Rys. 5. Wartości cech pożarowych wybranych polimerów termoplastycznych